

U.S.S.N. 09/966.723

#4



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 8月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-255611

出 願 人

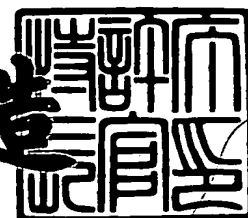
Applicant(s):

株式会社日本自動車部品総合研究所  
株式会社デンソー

2001年 9月14日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3085234

【書類名】 特許願

【整理番号】 TIA1916

【提出日】 平成13年 8月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 21/16

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 小池 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 中西 友彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

【氏名】 田中 政一

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

【氏名】 近藤 寿治

【特許出願人】

【識別番号】 000004695

【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代理人】

【識別番号】 100067596

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 求馬

【電話番号】 052-683-6066

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-301787

【出願日】 平成12年10月 2日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006334

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105130

【包括委任状番号】 9105118

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミック担体およびセラミック触媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材セラミック表面に触媒成分を直接担持可能なセラミック担体であって、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、上記セル壁が表面に凹凸を有していることを特徴とするセラミック担体。

【請求項 2】 上記セル壁表面を波形面または粗面とした請求項 1 記載のセラミック担体。

【請求項 3】 上記波形面のピッチが担体長さ以下である請求項 2 記載のセラミック担体。

【請求項 4】 上記波形面のピッチが 2 0 m m 以下である請求項 2 記載のセラミック担体。

【請求項 5】 上記波形面のピッチが 5 m m 以下である請求項 2 記載のセラミック担体。

【請求項 6】 上記波形面の振れ幅がセルピッチの  $1/2$  以下である請求項 2 ないし 5 のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項 7】 上記波形面の振れ幅がセルピッチの  $1/3$  ないし  $1/2$  である請求項 2 ないし 5 のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項 8】 上記セル壁の表面から内方に突出する複数の突起を設けた請求項 1 記載のセラミック担体。

【請求項 9】 上記突起の断面積がセル開口面積の  $1/2$  以下である請求項 8 記載のセラミック担体。

【請求項 1 0】 上記突起の断面積がセル開口面積の  $1/20$  ないし  $1/3$  である請求項 8 記載のセラミック担体。

【請求項 1 1】 基材セラミック表面に触媒成分を直接担持可能なセラミック担体であって、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、上記ガス流路が非直線状であることを特徴とするセラミック担体。

【請求項 1 2】 上記多数のセルが流れ方向に湾曲している請求項 1 1 記載のセラミック担体。

【請求項 1 3】 上記担体の曲率半径が 1 0 m 以上である請求項 1 1 または 1 2 記載のセラミック担体。

【請求項 1 4】 上記担体の曲率半径が 1 m 以上である請求項 1 1 または 1 2 記載のセラミック担体。

【請求項 1 5】 上記担体の曲率半径が 2 0 0 ないし 5 0 0 m m である請求項 1 1 または 1 2 記載のセラミック担体。

【請求項 1 6】 上記多数のセルが流れ方向に螺旋状に旋回している請求項 1 1 記載のセラミック担体。

【請求項 1 7】 上記担体が流路方向に 1 m 進む間に 0 . 1 度以上回転する請求項 1 1 または 1 6 記載のセラミック担体。

【請求項 1 8】 上記担体が流路方向に 1 m 進む間に 1 回転以上回転する請求項 1 1 または 1 6 記載のセラミック担体。

【請求項 1 9】 上記担体が流路方向に 1 m 進む間に 2 ないし 4 回転する請求項 1 1 または 1 6 記載のセラミック担体。

【請求項 2 0】 基材セラミック表面に触媒成分を直接担持可能なセラミック担体であって、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、上記セル断面形状が、多角形、L 字形、凸形、十字形、S 字形、鼓形、またはこれらを組み合わせた形状であることを特徴とするセラミック担体。

【請求項 2 1】 基材セラミック表面に触媒成分を直接担持可能なセラミック担体であって、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、上記多数のセルが、セル壁に多数の貫通孔を有していることを特徴とするセラミック担体。

【請求項 2 2】 上記貫通孔の流路方向の長さがセルピッチの 5 倍以下である請求項 2 1 記載のセラミック担体。

【請求項 2 3】 上記貫通孔の流路方向の長さがセルピッチの 1 倍以下である請求項 2 1 記載のセラミック担体。

【請求項 2 4】 上記貫通孔の流路と垂直方向の幅がセルピッチ未満である請求項 2 1 ないし 2 3 のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項 2 5】 基材セラミック表面に触媒成分を直接担持可能なセラミック担体であって、上記基材セラミックの気孔率が 5 % 以上であることを特徴とす

るセラミック担体。

【請求項 2 6】 上記基材セラミックの気孔率が 1 0 % 以上である請求項 2 5 記載のセラミック担体。

【請求項 2 7】 上記基材セラミックの気孔率が 3 0 % 以上である請求項 2 5 記載のセラミック担体。

【請求項 2 8】 基材セラミック表面に触媒成分を直接担持可能なセラミック担体であって、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、セル密度が  $50 \text{ 個} / \text{inch}^2$  以上であることを特徴とするセラミック担体。

【請求項 2 9】 上記セル密度が  $100 \text{ 個} / \text{inch}^2$  以上である請求項 2 8 記載のセラミック担体。

【請求項 3 0】 上記セル密度が  $400 \text{ 個} / \text{inch}^2$  以上である請求項 2 8 記載のセラミック担体。

【請求項 3 1】 内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、基材セラミック表面に触媒成分を直接担持可能な複数のセラミック担体を、ガス流れ方向に直列に配設してなり、かつ上記複数のセラミック担体のセル壁が接続部において不連続となるように配置したことを特徴とするセラミック担体。

【請求項 3 2】 上記セラミック担体は、基材セラミックを構成する元素のうち少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素が構成元素以外の元素と置換されており、この置換元素に対して触媒成分を直接担持可能であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 1 のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項 3 3】 上記置換元素上に上記触媒成分が化学的結合により担持されている請求項 3 2 記載のセラミック担体。

【請求項 3 4】 上記置換元素はその電子軌道に d または f 軌道を有する少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素である請求項 3 2 または 3 3 記載のセラミック担体。

【請求項 3 5】 上記セラミック担体は、基材セラミック表面に触媒成分を直接担持可能な多数の細孔を有しており、この細孔に対して触媒成分を直接担持可能であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 1 のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項 3 6】 上記細孔が、セラミック結晶格子中の欠陥、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも 1 種類からなる請求項 3 5 記載のセラミック担体。

【請求項 3 7】 上記微細なクラックの幅が 1 0 0 n m 以下である請求項 3 6 記載のセラミック担体。

【請求項 3 8】 上記細孔が、担持する触媒イオンの直径の 1 0 0 0 倍以下の直径あるいは幅を有し、上記細孔の数が、 $1 \times 10^{11}$  個/L 以上である請求項 3 6 記載のセラミック担体。

【請求項 3 9】 上記基材セラミックがコーディエライトを主成分とし、上記細孔が、コーディエライトの構成元素の一部を価数の異なる金属元素で置換することにより形成される欠陥からなる請求項 3 6 記載のセラミック担体。

【請求項 4 0】 上記欠陥は酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも 1 種類からなり、コーディエライトの単位結晶格子に上記欠陥を 1 個以上有するコーディエライト結晶を  $4 \times 10^{-6}$  % 以上含有する請求項 3 9 記載のセラミック触媒体。

【請求項 4 1】 請求項 1 ないし 4 0 のいずれか記載のセラミック担体に、コート層を形成することなく、触媒成分を直接担持してなるセラミック触媒体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車エンジンの排ガス浄化用触媒等に使用されるセラミック触媒体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

排ガス浄化用触媒として、従来より、高耐熱衝撃性のコーディエライトハニカム構造体よりなる担体表面を、 $\gamma$ -アルミナで被覆（コート）し、貴金属触媒を担持させたものが広く用いられている。コート層を形成するのは、コーディエライトの比表面積が小さく、そのままでは、必要な量の触媒成分を担持させることができないからで、 $\gamma$ -アルミナのような高比表面積材料を用いて、担体の表面積を大きくしている。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、担体のセル壁表面を $\gamma$ -アルミナでコートすることは、重量増加による熱容量増加をまねく。近年、触媒の早期活性化のために、セル壁を薄くして熱容量を下げる事が検討されているが、コート層を形成すると、その効果が半減してしまうことから、その改善が課題となっていた。また、各セルの開口面積が低下するため圧損が増加し、担体としての熱膨張係数がコーディエライトのみの場合より大きくなる不具合があった。

【 0 0 0 4 】

そこで、本発明者等は、先に、比表面積を向上させるためのコート層を形成することなく、必要量の触媒成分を担持可能なセラミック担体を提案した（特願 2 0 0 0 - 1 0 4 9 9 4）。コーディエライト自体の比表面積を向上させる方法は、従来から検討されているが（例えば、特公平 5 - 5 0 3 3 8 号公報等）、酸処理や熱処理によりコーディエライトの結晶格子が破壊されて強度が低下するなど、実用的ではなかった。これに対し、特願 2 0 0 0 - 1 0 4 9 9 4 のセラミック担体は、酸素欠陥や格子欠陥のような欠陥や、微細なクラック等、比表面積として測定されない程度の微小な細孔を設けているので、強度を保持しつつ、触媒成分を直接担持させることが可能である。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、この触媒成分を直接担持可能なセラミック担体を改良し、触媒を担持させてより優れた浄化性能を発揮できるセラミック担体を実現することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 のセラミック担体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体であって、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、上記セル壁が表面に凹凸を有していることを特徴とする。

【 0 0 0 7 】

上記セル壁表面が凹凸を有していると、表面積が増加するので、触媒担持量の



増加による浄化性能の向上、あるいは、触媒粒子間隔を広くして劣化を防止する等の同様の効果が得られる。また、表面の凹凸で、触媒近傍を流れるガス流れが乱され、触媒との接触機会が増して浄化性能が向上する効果もある。

## 【 0 0 0 8 】

表面に凹凸を有するセル壁の具体例には、請求項 2 のセラミック担体のように、上記セル壁表面を波形面または粗面としたものがある。この時、請求項 3 のように、波形面のピッチは、通常、担体長さ以下とする。好ましくは、請求項 4 のように、波形面のピッチが 2 0 m m 以下、より好ましくは、請求項 5 のように波形面のピッチが 5 m m 以下であるとよい。請求項 6 のように、波形面の振れ幅は、セルピッチの  $1/2$  以下、好ましくは、請求項 7 のように、波形面の振れ幅がセルピッチの  $1/3$  ないし  $1/2$  であるのがよい。

## 【 0 0 0 9 】

また、請求項 8 のセラミック担体のように、上記セル壁の表面に内方に突出する複数の突起を設けたものによっても、表面に凹凸を有することによる同様の効果が得られる。この時、請求項 9 のように、突起の断面積は、通常、セル開口面積の  $1/2$  以下とする。好ましくは、請求項 1 0 のように、上記突起の断面積がセル開口面積の  $1/20$  ないし  $1/3$  であるとよい。

## 【 0 0 1 0 】

請求項 1 1 のセラミック担体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体であって、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、上記ガス流路が非直線状であることを特徴とする。

## 【 0 0 1 1 】

セル内に形成されるガス流路を非直線状とすることで、ガス流れを乱す効果があり、触媒との接触確率を高めて浄化性能を向上することができる。

## 【 0 0 1 2 】

具体的には、請求項 1 2 のセラミック担体のように、上記多数のセルが流れ方向に湾曲する形状とすると、ガス流路を非直線状とすることができる。この時、請求項 1 3 のように、上記担体の曲率半径が 1 0 m 以上となるようにするとよい。好ましくは、請求項 1 4 のように、上記担体の曲率半径が 1 m 以上、より好まし

くは、請求項 1 5 のように、上記担体の曲率半径が 2 0 0 ないし 5 0 0 m m であるとよい。

【 0 0 1 3 】

または、請求項 1 6 のセラミック担体のように、上記多数のセルが流れ方向に螺旋状に旋回している形状として、上記ガス流路が曲線状となるようにしてもよい。具体的には、請求項 1 7 のように、上記担体が流路方向に 1 m 進む間に 0 . 1 度以上回転するようにする。好ましくは、請求項 1 8 のように、上記担体が流路方向に 1 m 進む間に 1 回転以上回転するようにし、より好ましくは、請求項 1 9 のように、上記担体が流路方向に 1 m 進む間に 2 ないし 4 回転するようにするとよい。

【 0 0 1 4 】

請求項 2 0 のセラミック担体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体であって、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、上記セル断面形状が、多角形、L 字形、凸形、十字形、S 字形、鼓形、またはこれらを組み合わせた形状であることを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

同一断面積であれば、セル形状が円から離れるほどセル壁表面積は大きくなる。そこで、セル断面を円以外の種々の形状とし、またはこれらを組み合わせて、表面積を大きくすることができる。また、セル断面形状が複雑となることにより、排ガスの流れが乱されやすくなり、浄化性能が向上する。

【 0 0 1 6 】

請求項 2 1 のセラミック担体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体であって、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、上記多数のセルが、セル壁に多数の貫通孔を有していることを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

セル壁に多数の貫通孔を設けると、隣接するセル間を排ガスが流通するために、排ガスの流れが乱されやすくなり、浄化性能が向上する。

【 0 0 1 8 】

この時、請求項 2 2 のように、上記貫通孔の流路方向の長さは、通常、セルピ

ツチの 5 倍以下とする。好ましくは、請求項 2 3 のように、上記貫通孔の流路方向の長さがセルピッチの 1 倍以下とするとよい。また、請求項 2 4 のように、上記貫通孔の流路と垂直方向の幅がセルピッチ未満であると好ましい。

【 0 0 1 9 】

本発明の請求項 2 5 のセラミック担体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体であって、上記基材セラミックの気孔率が 5 % 以上であることを特徴とする。

【 0 0 2 0 】

触媒を直接担持可能な上記セラミック担体は、表面にコート層を形成する従来のセラミック担体に比べると、排ガスの流れがセル壁表面に留まりにくい。そこで、本発明では、基材セラミックの気孔率を 5 % 以上に高くする。これにより、セル壁表面に開口する気孔によって排ガスの流れが乱されるので、セル壁表面の触媒との接触機会を増し、浄化性能が向上する。

【 0 0 2 1 】

好ましくは、請求項 2 6 のセラミック担体のように、基材セラミックの気孔率を 1 0 % 以上に高くする。請求項 2 7 のセラミック担体のように、基材セラミックの気孔率を 3 0 % 以上に高くすると、より好ましい。

【 0 0 2 2 】

請求項 2 8 のセラミック担体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体であって、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、セル密度が 5 0 個 / inch<sup>2</sup> 以上であることを特徴とする。

【 0 0 2 3 】

セル密度を 5 0 個 / inch<sup>2</sup> 以上の高密度とすると、表面積が大きくなり、触媒を担持可能な面積が増加する。すなわち、触媒粒径および触媒粒子間隔を一定にしたまま、触媒担持量を増加できるため、浄化性能が向上する。あるいは、触媒担持量を一定にした場合、触媒粒子間隔を広くできるので、触媒の凝集等による劣化が防止できる。

【 0 0 2 4 】

好ましくは、請求項 2 9 のセラミック担体のように、セル密度を 1 0 0 個 / inc

$h^2$  以上の高密度とするとよい。請求項 3 0 のセラミック担体のように、セル密度を  $400 \text{ 個} / \text{inch}^2$  以上の高密度とすると、より好ましい。

【 0 0 2 5 】

請求項 3 1 のセラミック担体は、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な複数のセラミック担体を、ガス流れ方向に直列に配設してなり、かつ上記複数のセラミック担体のセル壁が接続部において不連続となるように配置したことを特徴とする。

【 0 0 2 6 】

このようにすると、複数のセラミック担体の連結部で、流路壁が不連続となるので、ガス流れが乱され、浄化性能が向上する。

【 0 0 2 7 】

請求項 3 2 のように、上記セラミック担体としては、基材セラミックを構成する元素のうち少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素を構成元素以外の元素と置換することにより、この置換元素に対して触媒成分を直接担持可能とした担体を用いることができる。

【 0 0 2 8 】

この場合、請求項 3 3 のように、上記置換元素上に上記触媒成分が化学的結合により担持されることが好ましい。触媒成分が化学的に結合されることにより、保持性が向上し、また、触媒成分が担体に均一分散して、凝集しにくくなるので、長期使用による劣化も小さい。

【 0 0 2 9 】

請求項 3 4 のように、上記置換元素には、その電子軌道に d または f 軌道を有する少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素を用いることができる。電子軌道に d または f 軌道を有する元素は、触媒成分と結合しやすいため、好ましい。

【 0 0 3 0 】

請求項 3 5 のように、上記セラミック担体として、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有しており、この細孔に対して触媒成分を直接担持可能である担体を用いることもできる。

【 0 0 3 1 】

請求項 3 6 のように、上記細孔は、具体的には、セラミック結晶格子中の欠陥、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも 1 種類からなる。

## 【 0 0 3 2 】

請求項 3 7 のように、上記微細なクラックの幅が 1 0 0 n m 以下であると、担体強度を確保する上で好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

請求項 3 8 のように、触媒成分を担持可能とするには、上記細孔が、担持する触媒イオンの直径の 1 0 0 0 倍以下の直径あるいは幅を有するとよく、この時、上記細孔の数が、 $1 \times 10^{11}$  個/L 以上であると、従来と同等な量の触媒成分を担持可能となる。

## 【 0 0 3 4 】

請求項 3 9 のように、上記基材セラミックには、コーディエライトを主成分とするセラミックが用いられ、上記細孔は、コーディエライトの構成元素の一部を価数の異なる金属元素で置換することにより形成される欠陥とすることができる。コーディエライトは耐熱衝撃性に優れるため、自動車排ガス用の触媒体として好適である。

## 【 0 0 3 5 】

この場合、請求項 4 0 のように、上記欠陥は酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも 1 種類からなる。そして、コーディエライトの単位結晶格子に上記欠陥を 1 個以上有するコーディエライト結晶を  $4 \times 10^{-6}$  % 以上含有するようにすると、従来と同等な量の触媒金属を担持可能となる。

## 【 0 0 3 6 】

請求項 4 1 の発明は、上記請求項 1 ないし 4 0 のいずれか記載のセラミック担体に、コート層を形成することなく、触媒を直接担持してなるセラミック触媒体であり、触媒性能を効果的に発揮して、優れた浄化性能を実現する。

## 【 0 0 3 7 】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明では、基材セラミック表面に触媒を直

接担持可能なセラミック担体を用い、このセラミック担体に、触媒を担持して、セラミック触媒体とする。セラミック担体の基材には、例えば、理論組成が  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  で表されるコーディエライトを主成分とするセラミックが好適に用いられる。コーディエライト以外にも、アルミナ、ムライト、スピネル、チタン酸アルミニウム、チタニア、炭化珪素、リン酸ジルコニウム等のセラミックを用いることができる。担体形状は、略平行な多数のセルを有するハニカム形状、あるいは多孔質のフォーム形状とすることで、表面積を大きくしながら、直接触媒を担持できる基材セラミックの特性を最大限に活用できる。

## 【0038】

セラミック担体は、基材セラミックの表面に、触媒成分を直接担持可能な多数の細孔ないし元素を有しており、この細孔ないし元素に対して触媒成分を直接担持可能となっている。触媒成分を直接担持可能な元素は、基材セラミックを構成する元素のうち少なくとも1種類またはそれ以上の元素を、構成元素以外の元素と置換することにより導入される元素で、その詳細については後述する。

## 【0039】

まず、基材セラミックの表面に、触媒成分を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体について説明する。この細孔は、具体的には、セラミック結晶格子中の欠陥（酸素欠陥または格子欠陥）、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも1種類からなる。これら細孔は、少なくとも1種類がセラミック担体に形成されていればよく、複数種類を組み合わせ形成することもできる。 $\gamma$ -アルミナ等の高比表面積のコート層を形成することなく触媒成分を担持可能とするには、これら細孔の直径あるいは幅が、担持される触媒成分イオンの直径（通常、0.1 nm程度）の1000倍（1000 nm）以下、好ましくは、1～1000倍（0.1～100 nm）であることが望ましい。また、細孔の深さは、触媒成分イオンの直径の1/2以上、通常、0.05 nm以上であることが望ましい。また、この大きさで、従来と同等な量の触媒成分（1.5 g/L）を担持可能とするには、細孔の数が、 $1 \times 10^{11}$  個/L以上、好ましくは  $1 \times 10^{16}$  個/L以上、より好ましくは  $1 \times 10^{17}$  個/L以上であるとよい。

## 【0040】

セラミック表面に形成される細孔のうち、結晶格子の欠陥には、酸素欠陥と格子欠陥（金属空格子点と格子歪）がある。酸素欠陥は、セラミック結晶格子を構成するための酸素が不足することにより生ずる欠陥で、酸素が抜けたことにより形成される細孔に触媒成分を担持できる。格子欠陥は、セラミック結晶格子を構成するために必要な量以上の酸素を取り込むことにより生じる格子欠陥で、結晶格子の歪みや金属空格子点によって形成される細孔に触媒成分を担持することが可能となる。

## 【0041】

結晶格子に酸素欠陥を形成するには、特願2000-104994に記載したように、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成する工程において、①焼成雰囲気を減圧または還元雰囲気とする、②原料の少なくとも一部に酸素を含まない化合物を用い、低酸素濃度雰囲気で焼成することにより、焼成雰囲気または出発原料中の酸素を不足させるか、③酸素以外のセラミックの構成元素の少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素で置換する方法が採用できる。コーディエライトの場合、構成元素は、Si(4+)、Al(3+)、Mg(2+)と正の電荷を有するので、これらを価数の小さな元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が不足し、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO(2-)を放出し、酸素欠陥が形成される。

## 【0042】

また、格子欠陥については、④酸素以外のセラミック構成元素の一部を該元素より価数の大きな元素で置換することにより形成できる。コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が過剰となり、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO(2-)を必要量取り込む。取り込まれた酸素が障害となって、コーディエライト結晶格子が整然と並ぶことができなくなり、格子歪が形成される。また、電気的中性を保つため、Si、Al、Mgの一部を放出し空孔を形成する。この場合

の焼成雰囲気は、大気雰囲気として、酸素が十分に供給されるようにする。なお、これら欠陥の大きさは数オングストローム以下と考えられるため、窒素分子を用いたBET法のような通常の比表面積の測定方法では、比表面積として測定できない。

## 【0043】

酸素欠陥および格子欠陥の数は、コーディエライトハニカム構造体中に含まれる酸素量と相関があり、上記した必要量の触媒成分の担持を可能とするには、酸素量が47重量%未満（酸素欠陥）または48重量%より多く（格子欠陥）なるようにするのがよい。酸素欠陥の形成により、酸素量が47重量%未満になると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は17.2より小さくなり、コーディエライトの結晶軸の $b_0$ 軸の格子定数は16.99より小さくなる。また、格子欠陥の形成により、酸素量が48重量%より多くなると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は17.6より多くなり、コーディエライトの結晶軸の $b_0$ 軸の格子定数は16.99より大きくまたは小さくなる。

## 【0044】

具体的には、コーディエライトハニカム構造体が、酸素欠陥あるいは格子欠陥の少なくとも1種類を単位結晶格子に1個以上有するコーディエライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上、好ましくは、 $4 \times 10^{-5}\%$ 以上含有する、あるいは、酸素欠陥あるいは格子欠陥の少なくとも1種類をコーディエライトの単位結晶格子当たり $4 \times 10^{-8}$ 個以上、好ましくは、 $4 \times 10^{-7}$ 個以上含有すると、セラミック担体の細孔の数が上記所定数以上となる。

## 【0045】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミック表面の微細なクラックは、コーディエライトハニカム構造体に、熱衝撃または衝撃波を与えることによって、アモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数形成される。ハニカム構造体の強度を確保するためには、クラックは小さい方がよく、幅が約100nm以下、好ましくは約10nm程度ないしそれ以下であるとよい。

## 【0046】

熱衝撃を与える方法としては、コーディエライトハニカム構造体を加熱した後



、急冷する方法が用いられる。熱衝撃を与えるのは、コーディエライトハニカム構造体内に、コーディエライト結晶相およびアモルファス相が形成された後であればよく、通常の方法で、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成して得られたコーディエライトハニカム構造体を、所定温度に再加熱し、次いで急冷する方法、あるいは、焼成して冷却する過程で、所定温度から急冷する方法のいずれを採用することもできる。熱衝撃によるクラックを発生させるには、通常、加熱温度と急冷後の温度の差（熱衝撃温度差）が約80℃以上であればよく、クラックの大きさは熱衝撃温度差が大きくなるのに伴い大きくなる。ただし、クラックが大きくなりすぎると、ハニカム構造体としての形状の維持が困難になるため、熱衝撃温度差は、通常、約900℃以下とするのがよい。

## 【0047】

コーディエライトハニカム構造体において、アモルファス相は結晶相の周りに層状に存在している。コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷することにより熱衝撃を与えると、アモルファス相と結晶相では熱膨張係数に差があるために、この熱膨張係数の差と熱衝撃の温度差に相当する熱応力が、アモルファス相と結晶相の界面付近に作用する。この熱応力にアモルファス相あるいは結晶相が耐えられなくなると、微細なクラックが発生する。微細なクラックの発生量は、アモルファス相の量によって制御でき、アモルファス相の形成に寄与すると考えられる原料中の微量成分（アルカリ金属元素やアルカリ土類金属等）を、通常量以上添加することによって、クラックの発生量を増加することができる。また、熱衝撃の代わりに、超音波や振動等の衝撃波を与えることもでき、コーディエライト構造内の強度の低い部分が衝撃波のエネルギーに耐えられなくなった時に、微細なクラックが発生する。この場合の微細なクラックの発生量は、衝撃波のエネルギーにより制御できる。

## 【0048】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミックを構成する元素の欠損は、液相法によりコーディエライト構成元素や不純物が溶出することによって形成される。例えば、コーディエライト結晶中のMg、Alといった金属元素、アモルファス

相に含まれるアルカリ金属元素やアルカリ土類金属またはアモルファス相自身が、高温高压水、超臨界流体、あるいはアルカリ溶液等の溶液に溶出することによって形成され、これら元素の欠損が細孔となって、触媒を担持可能とする。または、気相法により、化学的または物理的に欠損を形成することもできる。例えば、化学的方法としてはドライエッチングが、物理的方法としてはスパッタエッチングが挙げられ、エッチング時間や供給エネルギー等により、細孔量を制御できる。

## 【0049】

次に、元素置換によって、基材セラミックの表面に、触媒成分を直接担持可能な多数の元素を配置した担体について説明する。この場合、セラミックの構成元素（例えば、コージェライトであれば、Si、Al、Mg）と置換される元素は、これら構成元素よりも担持される触媒成分との結合力が大きく、触媒成分を化学的結合により担持可能な元素が用いられる。具体的には、これら構成元素と異なる元素で、その電子軌道にdまたはf軌道を有する元素が挙げられ、好ましくはdまたはf軌道に空軌道を有するか、または酸化状態を2つ以上持つ元素が用いられる。dまたはf軌道に空軌道を有する元素は、担持される触媒成分とエネルギー準位が近く、電子の授与が行われやすいため、触媒成分と結合しやすい。また、酸化状態を2つ以上持つ元素も、電子の授与が行われやすく、同様の作用が期待できる。

## 【0050】

dまたはf軌道に空軌道を有する元素の具体例には、W、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ru、Rh、Ce、Ir、Pt等が挙げられ、これら元素のうちの少なくとも1種類またはそれ以上を用いることができる。これら元素のうち、W、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Mo、Ru、Rh、Ce、Ir、Ptは、酸化状態を2つ以上持つ元素であり。酸化状態を2つ以上持つ元素の具体例としては、その他、Cu、Ga、Ge、Se、Pd、Ag、Au等が挙げられる。

## 【0051】

これら置換元素で、セラミックの構成元素を置換する場合には、上述したよう

に、セラミック原料中に置換元素を添加、混練する方法を採用することもできるが、予め、置換される構成元素の原料の一部を置換量に応じて減らしておき、通常の方法で、混練、成形、乾燥させた後、置換元素を含む溶液に含浸させることもできる。これを溶液から取り出し、乾燥させた後、大気雰囲気中で脱脂、焼成する。このように成形体に含浸させる方法を用いると、成形体表面に置換元素を多く存在させることができ、その結果、焼成時に表面で元素置換がおきて固溶体を生じやすくなるので、好ましい。

## 【0052】

置換元素の量は、総置換量が、置換される構成元素の原子数の0.01%以上50%以下、好ましくは5～20%の範囲となるようにするのがよい。なお、置換元素が、基材セラミックの構成元素と価数の異なる元素である場合には、上記したように、価数の差に応じて格子欠陥または酸素欠陥が同時に生じるが、置換元素を複数使用し、置換元素の酸化数の和と、置換される構成元素の酸化数の和と等しくなるようにすれば、欠陥は生成しない。このように、全体として価数の変化がないようにし、触媒成分を置換元素との結合によってのみ担持させるようにしてもよい。

## 【0053】

このようにして触媒成分を直接担持可能な細孔または元素を表面に多数形成したセラミック担体に、触媒成分を直接担持させたセラミック触媒体は、例えば、エンジンの排ガス浄化触媒等に好適に用いられる。この場合、触媒成分としては、通常、Pt、Pd、Rh等の貴金属触媒が使用される。CeO<sub>2</sub>等を助触媒として用いることも、もちろんできる。

## 【0054】

触媒成分を担持させる場合には、触媒金属の化合物を溶媒に溶解した溶液に、セラミック担体を浸漬させるとよい。溶媒は水でもよいが、本発明のセラミック担体に形成される欠陥やクラック等の細孔が微細であるため、水よりも表面張力の小さな溶媒、例えばエタノール等のアルコール系溶媒を用いるとより好ましい。水のように表面張力の大きい溶媒は、細孔内に浸透しにくいため、細孔を十分に活用できない場合があるが、表面張力の小さな溶媒を用いることで、微細な細

孔内にも入り込むことができ、細孔を十分に活用して、0.5 g/L以上の触媒成分を担持することが可能である。

## 【0055】

触媒溶液に浸漬させたセラミック担体は、次いで、乾燥し、500℃ないし900℃程度で焼付ける。これにより、排ガスと接触する担体セル壁表面の細孔または元素に触媒成分が担持されたセラミック触媒体が得られる。従来のγ-アルミナ等のコート層を用いるセラミック触媒体は、排ガスが入り込めない部分にも触媒成分が存在することがあったが、本発明のセラミック触媒体は、排ガスとの接触機会の多いセル壁表面に触媒成分が集中担持されるので、排ガス浄化に有効に活用できる。また、溶液を用いて担持しているため、触媒粒子が微粒化できるとともに、溶液が入り込める細孔には、気体が容易に侵入するから、排ガスと接触する部分にのみ効率よく触媒成分を担持できることになる。

## 【0056】

ただし、触媒を直接担持可能な上記セラミック担体は、表面にコート層を形成する従来のセラミック担体に比べると、排ガスの流れがセル壁表面に留まりにくい。これを解決するには、例えば、基材セラミックの気孔率を5%以上、好ましくは10%以上、より好ましくは30%以上に高くするのがよい。より好ましくは40%以上とする。気孔率は、セル壁表面に開口する気孔を測定しているので、この数値が大きいことは排ガスと接触するセル壁表面により多くの気孔が存在することを示し、排ガスの流れを乱してセル壁表面に乱流が生じやすくする。これにより、セル壁表面に担持される触媒と排ガスとの接触確率が増加し、浄化性能が向上する。所望の気孔率とするには、担体材料や添加材、成形・焼成条件等を制御する方法、例えば、焼成温度で蒸散するカーボン粒子等を所定量添加しておく方法や、焼成後に後処理して表面に気孔を形成する方法等が、採用できる。

## 【0057】

図1は、気孔率を約5ないし50%の範囲で変化させたセラミック担体に、同一条件で触媒を担持させて得たセラミック触媒体の浄化性能を測定した結果である。セラミック担体は、タルク、カオリン、アルミナ等のコーディエライト化原料のうち、Al源の10重量%を価数の異なるW化合物で置換し、バインダー等

を添加して混練したものをハニカム状に成形、乾燥（90℃、6時間）した後、1300℃以上で、2、5時間焼成して細孔となる欠陥を形成したものである。触媒には、PtとRhを使用し、所定の触媒担持量（1.5g/L）となるように調製した。触媒溶液としては、塩化白金酸と塩化ロジウムのエタノール溶液を用い、これにセラミック担体を浸漬した後、800℃で2時間の熱処理（大気雰囲気）を行って触媒化した。

## 【0058】

図1の縦軸の50%浄化温度は、浄化性能の評価の指標となるもので、以下の方法で求めた。まず、浄化性能評価用のセラミック触媒体のサンプル（サイズφ15×L10mm）に、HC（炭化水素）を含むモデルガスを導入するとともに、サンプルの温度を徐々に上げていき、以下の計算式から求められるHC浄化率が50%となる温度を、50%浄化温度とした。

$$\text{HC 浄化率} = \frac{[\text{入 HC の濃度} - \text{出 HC の濃度}]}{[\text{入 HC の濃度}]} \times 100$$

また、気孔率の測定は、水銀圧入法で行った。

## 【0059】

図1に明らかなように、気孔率10%以上で50%浄化温度が300℃以下となり、30%以上で50%浄化温度が180℃以下、40%以上で50%浄化温度が160℃以下となっている。このように、気孔率が高くなるに従って50%浄化温度が低くなり、浄化性能が向上する。

## 【0060】

気孔率を制御する以外にも、例えば、セル密度を高くして表面積を大きくすることによって、浄化性能を高めることができる。具体的には、セル密度を50個/inch<sup>2</sup>以上、好ましくは100個/inch<sup>2</sup>以上、より好ましくは400個/inch<sup>2</sup>以上にするのがよい。より好ましくは900個/inch<sup>2</sup>以上とする。セル密度が高いほど、表面積が大きくなり、触媒を担持可能な面積が増加する。よって、触媒粒径および触媒粒子間隔を一定にしたまま、触媒担持量を増加できるため、浄化性能が向上する。あるいは、触媒担持量を一定にした場合には、触媒粒子間隔が広くなるので、触媒の凝集等による劣化が防止できる。

## 【 0 0 6 1 】

図 2 は、セラミック担体のセル密度と、劣化試験後の浄化性能（50%浄化温度）を測定した結果である。セラミック担体の製作は、上記図 1 と同様の方法で行い、成形用金型を変更することにより所定のセル密度とした。触媒の担持も同様にして行い、塩化白金酸と塩化ロジウムのエタノール溶液を用いて所定の触媒担持量（1.5 g/L）となるように調製した。これを 800℃で 2 時間の熱処理（大気雰囲気）を行って触媒化した。

## 【 0 0 6 2 】

図 2 のように、セル密度が 100 個/inch<sup>2</sup> 以上であると、50%浄化温度は 400℃以下で C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> の自然発火温度と同等以下となり、浄化性能を示す。セル密度が 400 個/inch<sup>2</sup> 以上で、50%浄化温度が 300℃以下となり、セル密度が 900 個/inch<sup>2</sup> 以上で、50%浄化温度が 220℃以下となる。このように、セル密度が大きくなるに従って 50%浄化温度が低くなり、浄化性能が向上することがわかる。

## 【 0 0 6 3 】

セル密度が同一である場合には、例えば、図 3 のように、セル壁 1 表面全体が、押出軸方向または押出軸と垂直な方向に波打つ波形面となっていると、表面積がより大きくなる。また、表面の凹凸によって排ガスの流れが乱されるので、触媒と接触しやすくなる利点がある。波形面のピッチは、通常、担体長さ以下とする。好ましくは、波形面のピッチが 20 mm 以下、より好ましくは、波形面のピッチが 5 mm 以下であるとよい。また、波形面の振れ幅は、セルピッチの 1/2 以下、好ましくは、セルピッチの 1/3 ないし 1/2 であるのがよい。波形面とするには、例えば、ハニカム成形時の成形速度等を調整すればよい。波形面のような規則的な形状以外にも、表面処理を行って粗面とする等、セル壁 1 表面が凹凸を有していれば、同様の効果が得られる。

## 【 0 0 6 4 】

排ガスの流れを乱す手段として、セル内に形成されるガス流路を非直線状とすることもできる。具体的には、図 4（a）のように、押出軸が円弧状の曲線となるようにセラミック担体 2 全体を湾曲させると、ガス流路が曲線状となるので、

流入する排ガスが乱流となりやすい。この時、担体 2 の曲率半径が 1 0 m 以上となるようにするとよい。好ましくは、曲率半径が 1 m 以上、より好ましくは、2 0 0 ないし 5 0 0 mm とする。

## 【 0 0 6 5 】

または、担体 2 の外形は通常の円筒形状とし、その内部に形成される多数のセルが、流れ方向に湾曲するようにしてもよい。例えば、図 4 ( b ) のように、押出軸を中心にセル 3 が螺旋状に回転するように形成すると、同様に、ガス流路が曲線状となる。このようにしても、触媒との接触確率を高めて浄化性能を向上することができる。具体的には、担体が流路方向に 1 m 進む間に 0 . 1 度以上回転するようにする。好ましくは、担体が流路方向に 1 m 進む間に 1 回転以上回転するようにし、より好ましくは、流路方向に 1 m 進む間に 2 ないし 4 回転するようにするとよい。

## 【 0 0 6 6 】

セル断面の形状は、同一断面積であれば、セル形状が円から離れるほどセル壁表面積は大きくなる。そこで、セル断面を円以外の種々の形状とし、またはこれらを組み合わせて、表面積を大きくすることができる。具体的には、図 5 ( a ) ~ ( e ) に示す正方形、正三角形、正六角形、長方形、二等辺三角形等の多角形、正六角形内に他の形状を組み合わせた形状 ( 図 5 ( f ) ) 、 L 字形 ( 図 5 ( g ) ) 、凸形 ( 図 5 ( h ) ) 、十字形 ( 図 5 ( i ) ) 、 S 字形 ( 図 5 ( j ) ) 、鼓形 ( 図 5 ( k ) 、 ( l ) ) 等が挙げられる。セル断面形状が複雑となることにより、排ガスの流れが乱されやすくなり、浄化性能が向上する。

## 【 0 0 6 7 】

これらセル形状において、さらにセル壁表面から内方に突出する複数の突起を形成することもできる。例えば、図 6 ( a ) ~ ( c ) には、正方形、正三角形、正六角形のセル 3 の各内表面に流路方向に延びる突起としてのフィン 4 を設けており、これにより、ガス流れを乱すことができる。また、フィン 4 表面に触媒を担持させれば、触媒担持面積が増加し触媒性能が向上する。図 6 ( d ) 、 ( e ) のように、各セル内表面に設けるフィン 4 を 2 本ないしそれ以上としたり、十字形状のフィン 4 を設けることもできる。さらに、図 6 ( f ) のように、セル壁 1

をギザギサな形状に形成してもよい。この時、突起の断面積は、通常、セル開口面積の  $1/2$  以下とする。好ましくは、上記突起の断面積がセル開口面積の  $1/20$  ないし  $1/3$  であるとよい。

#### 【0068】

図7のように、セル壁1を貫通して多数の貫通孔5を形成することもできる。セル壁1に多数の貫通孔5を設けると、隣接するセル3間を排ガスが流通するために、排ガスの流れが乱されやすくなる。また、排ガスが担体内に長く留まり、触媒との接触機会が増すために、浄化性能が向上する。貫通孔5の大きさは、 $30\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。この時、貫通孔5の流路方向の長さは、通常、セルピッチの5倍以下とし、好ましくは、セルピッチの1倍以下とするとよい。また、貫通孔5の流路と垂直方向の幅がセルピッチ未満となるようにすると好ましい。

#### 【0069】

図8に示すように、複数のセラミック担体21、22、23を、流路方向に直列に配置することもできる。この時、上流のセラミック担体21に対し、下流側のセラミック担体22を、押出軸を中心に相対回転させて（例えば $45^\circ$ 程度）配置し、連結部においてセル壁1が連続した面とならないようにする。セラミック担体22とセラミック担体23も同様にする。このようにするとセル3内に形成される流路壁が連続しないので、セラミック担体21を通過した排ガスが、下流側のセラミック担体22に流入する際に乱され、また、異なる複数の流路に連通するので、触媒との接触機会が増して、浄化性能が向上する。なお、表面に触媒を直接担持するセラミック担体は、コート層が不要で、圧損が小さいため、複数のセラミック担体21、22、23を直列に接続しても、圧損増による不具合は生じない。

#### 【0070】

##### 【実施例】

以下に本発明の効果を確認するための実施例および比較例を示す。

##### 1) セル壁表面が波形面である場合（実施例1～4、比較例1、2）

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナおよび水酸化ア



ルミニウムと、Si 源の 5 % に相当する  $\text{WO}_3$ 、Si 源の 5 % に相当する  $\text{CoO}$  を使用し、これら原料の粉末をコーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、混練して粘土化させたものを、セル壁厚  $100\ \mu\text{m}$ 、セル密度  $400\ \text{cps i}$  (1 平方インチ当たりのセル個数)、直径  $103\ \text{mm}$ 、長さ  $130\ \text{mm}$  のハニカム形状に押出成形した (セル壁は平坦な面)。得られたハニカム成形体を乾燥させ、大気雰囲気、 $1390^\circ\text{C}$  で焼成した (比較例 1)。

## 【0071】

また、比較例 1 と同様にして得た粘土を用い、ハニカム形状に押出成形する際に、金型の原料供給側に供給速度を調整する板を挿入することで、セル壁を波形面状としたハニカム成形体を得た。この時、供給速度を調整することにより、波形面のピッチ (波の谷と谷の間隔)、振れ幅 (波の山の高さ) を表 1 に示すように変更した種々のハニカム成形体を作成し、同様の方法で、乾燥、焼成した (実施例 1 ~ 4、比較例 2)。

## 【0072】

実施例 1 ~ 4、比較例 1、2 のコーディエライトハニカム構造体を、それぞれ塩化白金酸  $0.035\ \text{mol/L}$ 、塩化ロジウム  $0.025\ \text{mol/L}$  を溶解させたエタノール溶液に 5 分間、浸漬し、余剰の溶液を取り除いた後、乾燥させた。これを大気雰囲気、 $600^\circ\text{C}$  で焼き付けることで金属化させた。次いで、このようにして触媒成分を担持させたコーディエライトハニカム構造体 (セラミック触媒体) の浄化性能を評価した。評価条件は、反応ガス組成 [ $\text{C}_3\text{H}_6$  :  $500\ \text{ppm}$ 、 $\text{O}_2$  :  $5\%\ \text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  バランス]、流速  $\text{SV} = 10000\ \text{h}^{-1}$  とし、この時の  $\text{C}_3\text{H}_6$  の 50 % 浄化温度を測定した。表 1 にコーディエライトハニカム構造体のセル壁の波形面のピッチと振れ幅、50 % 浄化温度、圧力損失を示した。圧力損失は、図 9 に示すように、実施例 1 ~ 4、比較例 1、2 のコーディエライトハニカム構造体 (直径  $103\ \text{mm}$ 、長さ  $130\ \text{mm}$ ) を、測定容器内に挿入配置し、 $2000\ \text{L/min}$  の空気を流した時の、ハニカム構造体の上流側の対気に対する圧力差として求めた。

## 【0073】

【表 1】

	ピッチ (mm)	振れ幅 (mm)	50%浄化温度 (°C)	圧力損失 (kPa)
比較例1	——	——	235	0.34
実施例1	50	0.3	227	0.36
実施例2	10	0.3	220	0.37
実施例3	2	0.3	215	0.39
実施例4	2	0.5	201	0.49
比較例2	10	0.7	211	0.61

セルピッチ: 1. 27 mm

## 【0074】

表1のように、セル壁が波形面でない比較例1に比べ、セル壁を波形面とした実施例1～4で50%浄化温度が低くなっており、かつ波形面のピッチが小さくなるほど50%浄化温度を低くする効果を大きいことが分かる。これは、セル壁が波面状となることで、ガスの流れが乱されて触媒成分との接触確率が高くなり、浄化性能が向上したためである。さらに波形面の振れ幅が大きくなることで50%浄化温度は低下するが、波形面の振れ幅がセルピッチ（1. 27 mm）の1/2を超えると、圧力損失が、従来のγ-アルミナを200 g/Lコートした場合の圧力損失（0. 55 kPa）より大きくなってしまい、圧力損失が小さいというメリットがなくなってしまう（比較例2）。

## 【0075】

## 2) セル壁表面に突起を形成した場合（実施例5～7、比較例3）

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナおよび水酸化アルミニウムと、Si源の5%に相当する $WO_3$ 、Si源の5%に相当する $CoO$ を使用し、これら原料の粉末をコーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、混

練して粘土化させたものを、セル壁厚  $100\mu\text{m}$ 、セル密度  $400\text{cps i}$ 、直径  $103\text{mm}$ 、長さ  $130\text{mm}$  のハニカム形状かつセル壁に突起を有する形状に押出成形し、乾燥させた後、大気雰囲気、 $1390^{\circ}\text{C}$  で焼成した。

## 【0076】

突起は、各セル壁中央からセル中心に向かって一本形成し、ハニカム形状に押出成形する際にサイズの異なる金型を用いることによって、突起物の断面積を表2に示すように制御した（実施例5～7、比較例3）。実施例5～7、比較例3のコーディエライトハニカム構造体に、それぞれ実施例1と同様の方法で触媒成分を担持し、浄化性能および圧力損失を評価した結果を表2に示す。

## 【0077】

【表2】

	突起物断面積 ( $\text{mm}^2$ )	50%浄化温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	圧力損失 ( $\text{kPa}$ )
実施例5	0.05	221	0.38
実施例6	0.10	213	0.47
実施例7	0.50	217	0.51
比較例3	0.70	219	0.60

セル開口面積:  $1.37\text{mm}^2$

## 【0078】

表2のように、突起物を設けることで、突起物のない比較例1より50%浄化温度が低下する。突起物の断面積を大きくすると、50%浄化温度は低下する傾向にあるが、詳しくは、突起物の断面積がセル開口面積 ( $1.37\text{mm}^2$ ) の  $1/20 \sim 1/3$  の範囲で、50%浄化温度は最も低くなり、さらに断面積が大きくなると50%浄化温度は若干高くなる。さらに、突起物の断面積がセル開口面積の  $1/2$  より大きくなると、圧力損失が、従来の  $\gamma$ -アルミナを  $200\text{g/L}$  コートした場合の圧力損失 ( $0.55\text{kPa}$ ) より大きくなってしまい、圧力損

失が小さいというメリットがなくなってしまう（比較例 3）。

【0079】

3) ガス流路が湾曲している場合（実施例 8～10、比較例 4）

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナおよび水酸化アルミニウムと、Si 源の 5% に相当する  $WO_3$ 、Si 源の 5% に相当する  $CoO$  を使用し、これら原料の粉末をコーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、混練して粘土化させたものを、セル壁厚  $100\mu m$ 、セル密度  $400\text{ cpsi}$ 、直径  $103\text{ mm}$ 、長さ  $130\text{ mm}$  のハニカム形状で、セル内に形成されるガス流路が湾曲する形状に押出成形した。成形する際に、金型の原料供給側に粘土の供給速度を制御する板を挿入することで、ハニカム成形体の曲率を制御した（実施例 8～10、比較例 4）。得られたハニカム成形体を、それぞれ乾燥させた後、大気雰囲気中で、 $1390^\circ\text{C}$  で焼成した。

【0080】

実施例 8～10、比較例 4 のコーディエライトハニカム構造体に、それぞれ実施例 1 と同様の方法で触媒成分を担持し、浄化性能および圧力損失を評価した結果を表 3 に示す。

【0081】

【表 3】

	曲率半径	50%浄化温度 ( $^\circ\text{C}$ )	圧力損失 (kPa)
実施例 8	12m	230	0.36
実施例 9	1m	226	0.38
実施例 10	300mm	210	0.50
比較例 4	150mm	208	0.59

【0082】

表 3 のように、ガス流路を湾曲させることで、ガス流路が直線状の比較例 1 より 5 0 % 浄化温度が低くなり、浄化性能が向上する。コーディエライトハニカム構造体の曲率半径が小さくなるほど、5 0 % 浄化温度は低下するが、圧力損失が大きくなる傾向がある。特に、曲率半径が 2 0 0 mm より小さくなると、圧力損失が、従来の  $\gamma$ -アルミナを 2 0 0 g / L コートした場合の圧力損失 ( 0 . 5 5 k P a ) より大きくなってしまい、圧力損失が小さいというメリットがなくなってしまう ( 比較例 4 ) 。

## 【 0 0 8 3 】

## 4 ) ガス流路が螺旋状の場合 ( 実施例 1 1 ~ 1 3 、 比較例 5 )

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナおよび水酸化アルミニウムと、S i 源の 5 % に相当する  $W O_3$ 、S i 源の 5 % に相当する  $C o O$  を使用し、これら原料の粉末をコーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、混練して粘土化させたものを、セル壁厚 1 0 0  $\mu m$ 、セル密度 4 0 0 c p s i、直径 1 0 3 mm、長さ 1 3 0 mm のハニカム形状で、セル内に形成されるガス流路が螺旋状に旋回する形状に押出成形した。成形する際に、ハニカム成形体の受け台を回転させることで、ガス流路の回転を制御した ( 実施例 1 1 ~ 1 3 、 比較例 5 ) 。得られたハニカム成形体を、それぞれ乾燥させた後、大気雰囲気中で、1 3 9 0  $^{\circ}C$  で焼成した。

## 【 0 0 8 4 】

実施例 1 1 ~ 1 3 、 比較例 5 のコーディエライトハニカム構造体に、それぞれ実施例 1 と同様の方法で触媒成分を担持し、浄化性能および圧力損失を評価した結果を表 4 に示す。

## 【 0 0 8 5 】

【表 4】

	回転量	50%浄化温度 (°C)	圧力損失 (kPa)
実施例11	0.2°	231	0.35
実施例12	1回転	224	0.40
実施例13	3回転	209	0.51
比較例5	4.5回転	207	0.63

## 【0086】

表4のように、ガス流路を螺旋状とすることで、ガス流路が直線状の比較例1より50%浄化温度が低くなり、浄化性能が向上する。コーディエライトハニカム構造体が、流路方向に1m進む間に流路が回転する程度（回転量）が大きくなるほど、50%浄化温度は低下するが、圧力損失が大きくなる傾向がある。特に、回転量が4回転を超えると、圧力損失が、従来の $\gamma$ -アルミナを200g/Lコートした場合の圧力損失（0.55kPa）より大きくなってしまい、圧力損失が小さいというメリットがなくなってしまう（比較例5）。

## 【0087】

5) セル壁に貫通孔を形成した場合（実施例14～16、比較例6）

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナおよび水酸化アルミニウムと、Si源の5%に相当する $WO_3$ 、Si源の5%に相当する $CoO$ を使用し、これら原料の粉末をコーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、混練して粘土化させたものを、セル壁厚100 $\mu$ m、セル密度400cps<sub>i</sub>、直径103mm、長さ130mmのハニカム形状で、セル壁に貫通孔を有する形状に押出成形した。成形する際に、金型の原料供給側に粘土の供給速度を制御する板を挿入することで、セル壁に異なる長さの貫通孔を形成した（実施例14～16、比較例6）。得られたハニカム成形体を、それぞれ乾燥させた後、大気雰囲気

気で、1390℃で焼成した。

【0088】

実施例14～16、比較例6のコーディエライトハニカム構造体に、それぞれ実施例1と同様の方法で触媒成分を担持し、浄化性能、圧力損失およびA軸強度を評価した結果を表5に示す。A軸強度は、コーディエライトハニカム構造体を流路方向にくり抜いて、直径1インチ、長さ1インチの評価サンプルを得、流路方向に圧縮した時の破壊強度を測定した。

【0089】

【表5】

	貫通孔の長さ (mm)	50%浄化温度 (℃)	A軸強度 (MPa)
実施例14	0.6	218	13.2
実施例15	1.0	214	12.6
実施例16	6.0	228	10.6
比較例6	7.0	231	9.7

【0090】

表5のように、セル壁の貫通孔を形成することで、貫通孔を有しない比較例1より50%浄化温度は低下する。貫通孔の長さが長くなると、50%浄化温度は低くなるが、長くなりすぎると浄化性能が悪化する傾向にある。表5から、貫通孔の長さがセルピッチ(1.27mm)の0.1～1倍で最も浄化性能がよいことが分かる。また、貫通孔の長さがセルピッチ(1.27mm)の5倍を超えると、A軸強度が、ハニカム構造体を触媒コンバータに組み付ける時に必要とされる強度(10MPa)より低くなってしまう(比較例6)。

【図面の簡単な説明】

【図1】

気孔率と50%浄化温度の関係を示す図である。

【図 2】

セル密度と 5 0 % 浄化温度の関係を示す図である。

【図 3】

凹凸を有するセル壁形状の一例を示す図で、表面を波形面としたセル壁の模式的な図である。

【図 4】

ガス流路を非直線状としたセラミック担体の例を示す図で、(a) は全体を湾曲させたセラミック担体の模式的な図、(b) はセルを湾曲させたセラミック担体の模式的な図である。

【図 5】

(a) ~ (1) はセル断面形状の例をそれぞれ示すセル断面図である。

【図 6】

(a) ~ (f) はセル壁に突起を形成した例をそれぞれ示すセル断面図である。

【図 7】

セル壁に貫通孔を形成したセラミック担体の部分拡大図である。

【図 8】

複数のセラミック担体を直列配置した例を示す図である。

【図 9】

圧力損失の測定方法を説明するための図である。

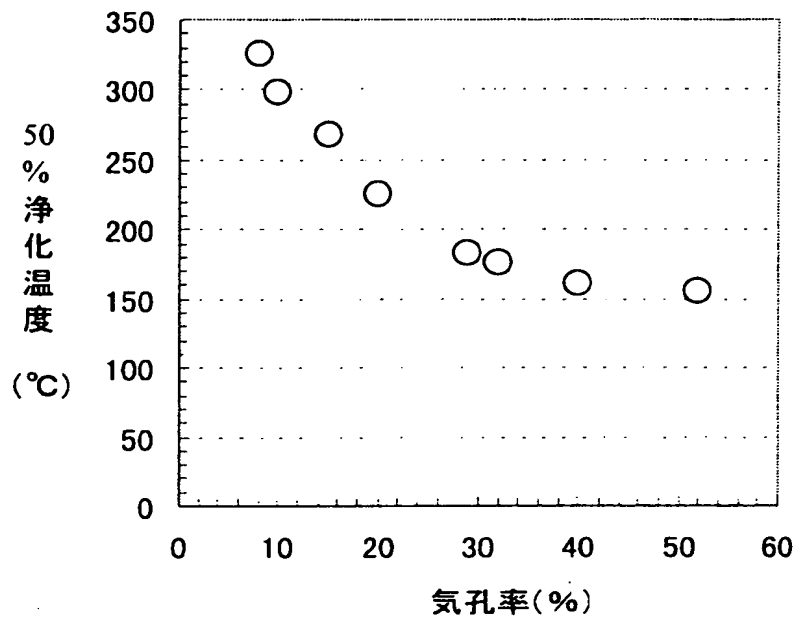
【符号の説明】

- 1 セル壁
- 2 セラミック担体
- 3 セル
- 4 フィン
- 5 貫通孔



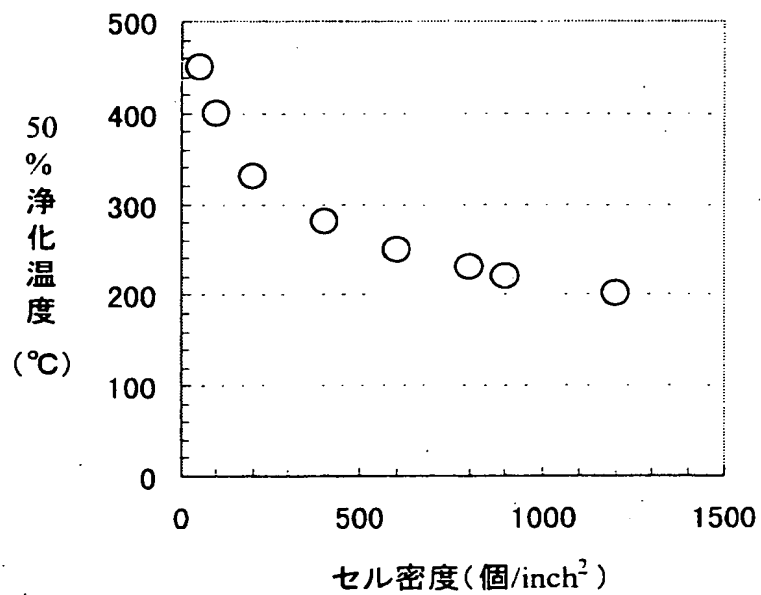
【書類名】 図面

【図 1】



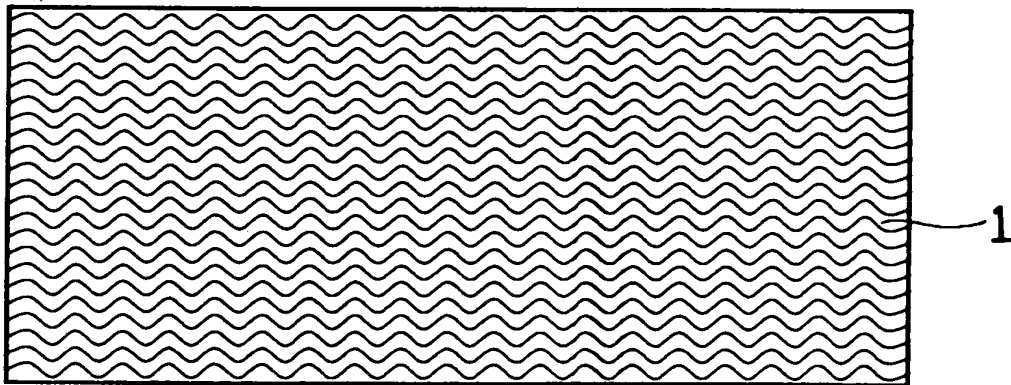
【図 2】

(セル形状: 正方形)



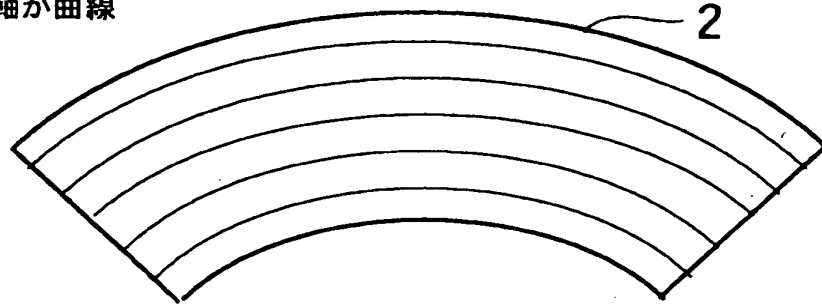
【図 3】

セル壁を押出軸方向または押出軸に垂直な方向に波状

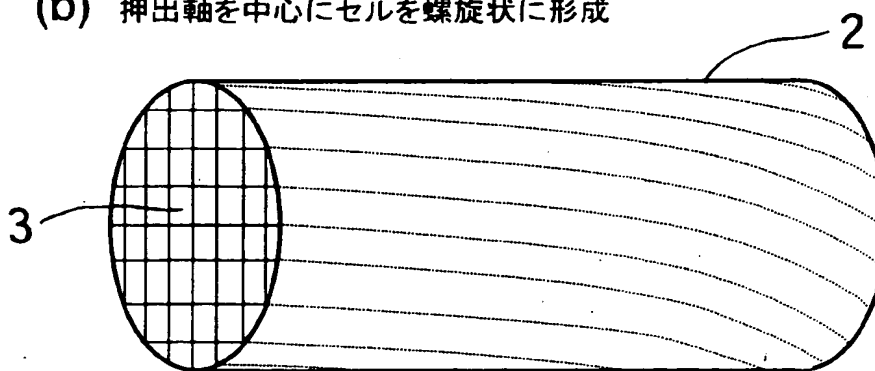


【図 4】

(a) 押出軸が曲線

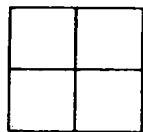


(b) 押出軸を中心にセルを螺旋状に形成

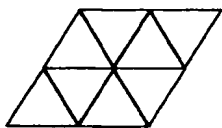


【図 5】

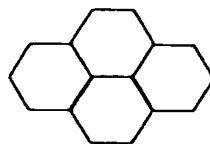
(a) 正方形



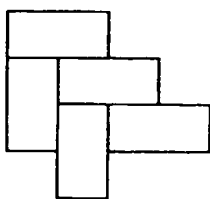
(b) 正三角形



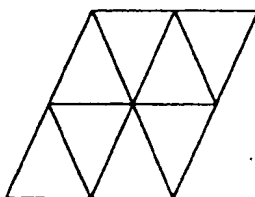
(c) 正六角形



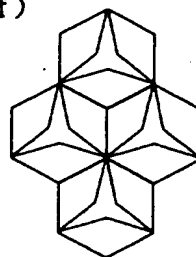
(d) 長方形



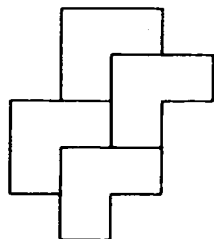
(e) 二等辺三角形



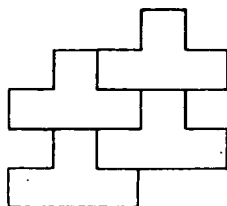
(f)



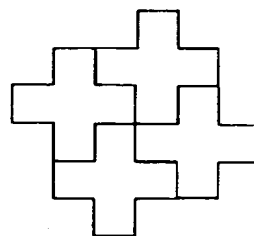
(g) L字形



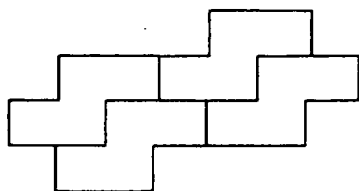
(h) 凸形



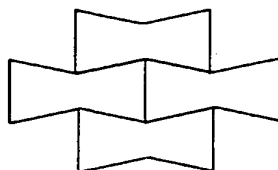
(i) 十字形



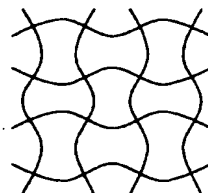
(j) S字形



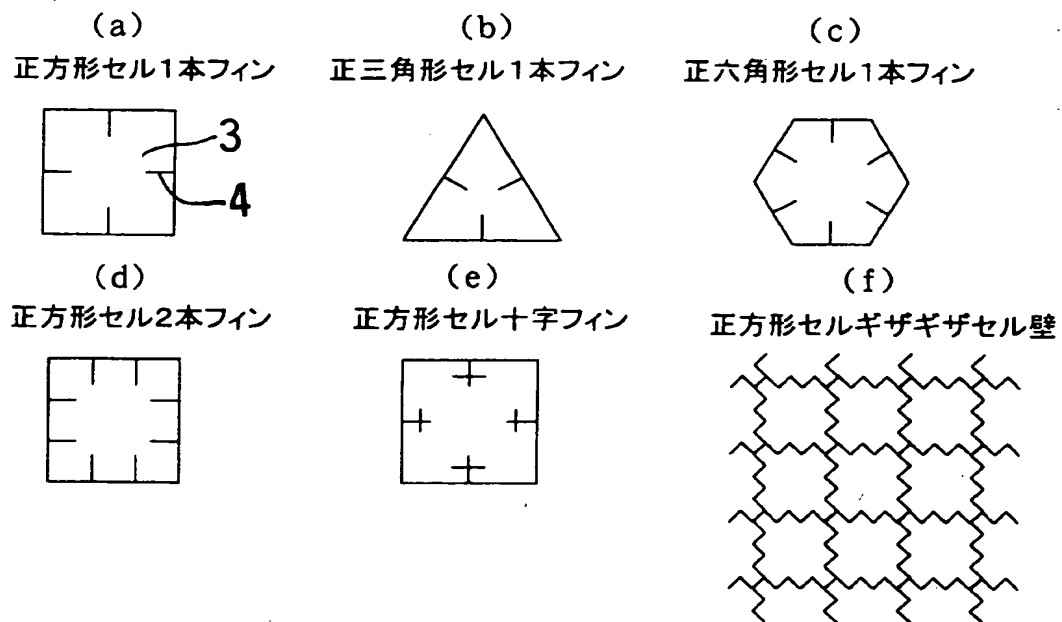
(k) 鼓形(直線)



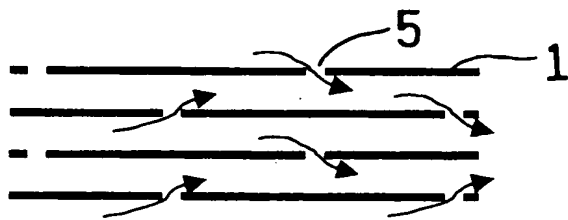
(l) 鼓形(曲線)



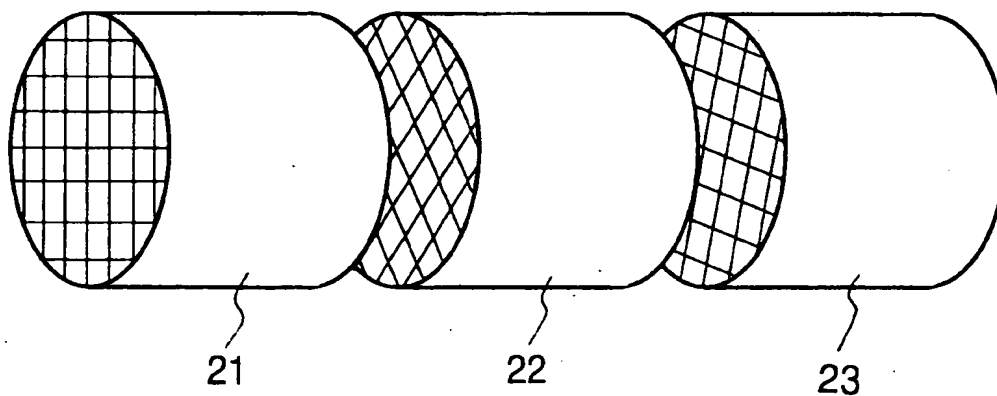
【図 6】



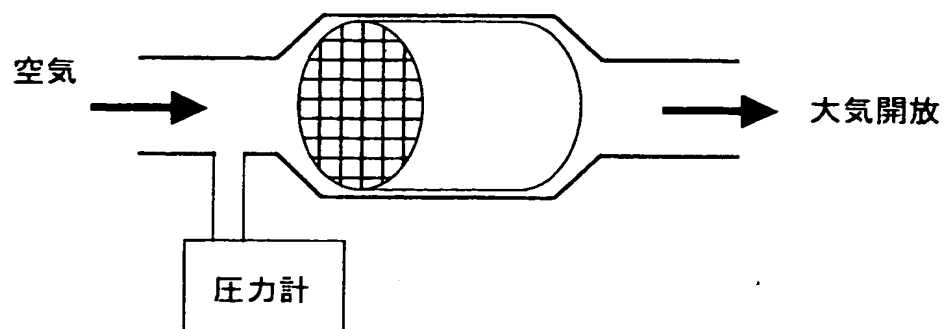
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒成分を直接担持可能なセラミック担体を用い、より優れた触媒性能を有するセラミック触媒体を実現する。

【解決手段】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔または元素を有するセラミック担体で、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、かつセル壁が表面に凹凸を有する形状とする。セル壁表面が凹凸を有していると、表面積が増加するので、触媒担持量の増加による浄化性能の向上、あるいは、触媒粒子間隔を広くして劣化を防止する効果が得られる。また、表面の凹凸で、触媒近傍を流れるガス流れが乱され、触媒との接触機会が増して浄化性能が向上する。

【選択図】 図 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004695]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地  
氏 名 株式会社日本自動車部品総合研究所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日	1996年10月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名	株式会社デンソー